负载型 Fe-Ce 催化剂低温 SCR 脱硝性能的研究

钱怡君[1]，归柯庭，梁辉

（东南大学能源与环境学院能源热转换及其过程测控教育部重点实验室，南京，210096）

摘　要：以氧化铝为载体，负载不同比例的金属组分Fe、Ce制作单组分及多组分的负载型催化剂。实验研究在不同反应温度、氧含量和空速比下，此类负载型催化剂的SCR脱硝性能。结果表明：由于稀土元素Ce的加入，多组分的$8Fe-2Ce/Al_2O_3$的催化脱硝效率明显高于单组分的$8Fe/Al_2O_3$，在240℃时可达94%，而且具有比单组分催化剂更好的抗硫性能。但Ce的加入并不是越多越好，Ce的过量加入反而会影响催化剂的催化脱硝效率。催化剂的制备方法与其催化脱硝效率有关，沉淀法制备的催化剂的催化脱硝效率高于浸渍法制备的催化剂，以450℃煅烧制备的催化剂的催化脱硝效率高于550℃煅烧的催化剂。脱硝实验条件影响催化剂的催化脱硝效率，3%氧含量下的催化脱硝效率高于无氧条件下的，低空速比时脱硝效果高于高空速比的。

关键词：氧化铝；Fe；Ce；SCR；脱硝

中图分类号：　　　　　　**文献标识码**：

Performance of Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO over Supported Fe-Ce Catalysts

QIAN Yi-Jun　GUI Ke-Ting　LIANG Hui

(Key laboratory of Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, 210096, China)

Abstract：A series of catalysts supported on Al_2O_3 with different loadings of metals were studied for the low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with ammonia. Effects of amounts of metal oxides, the concentration of O_2, calcined temperature and GHSV on NO conversions were investigated. The results show that the catalyst $8Fe-2Ce/Al_2O_3$ yield nearly 94% NO conversion at 240℃, better than $8Fe/Al_2O_3$. In addition, the loading of Ce promotes not only the low temperature catalytic activities but also good resistance to SO_2. Catalysts made via deposition are better than via impregnation, and the calcined temperature of catalyst at 450°C is better than 550°C. Both the concentration of O_2 and GHSV have considerable influences on the catalytic activity。

Key words: alumina; Fe; Ce; SCR of NO with NH_3

0 引言

选择性催化还原（SCR）脱硝法是目前应用最广泛的烟气脱硝技术，制备温度窗口宽、活性高的催化剂是该技术的核心。而各类负载型催化剂则由于可以发挥载体与活性负载组分两者的优势而越来越受到研究者的重视。由于Al_2O_3具有较高的热稳定性，并且表面的酸性位有利于氨的吸附，因而被广泛用做金属氧化物催化剂载体[1-3]。另一方面，Fe 是一种过渡金属元素，其外层存在未饱和电子，具有很强的吸附催化特性，同时 Fe 元素是地球上储量丰富的金属元素，来源广，价格低廉。铁基催化剂的 SCR 脱硝已成为研究热点。此外，稀土元素 Ce 的氧化物具有较高的储氧能力，作为改性剂掺杂，能起到协同作用降低反应温度，促使 NO 转化为 NO_2，从而有利于 SCR 反应，提高反应脱硝活性[4-6]。因此，本文以 NH_3 为还原剂，以 Al_2O_3 为载体负载不同比例的金属组分 Fe，并以 Ce 作为改性剂，通过共浸渍法、沉淀法，在不同温度下煅烧来制备催化剂。并在一定反应温度、氧含量和空速比下，研究不同 Fe、Ce 负载量下 NO 的脱除效率。

1 实验

1.1 催化剂的制备

本文采用浸渍法及沉淀法制备负载型 Fe-Ce 催化剂。制备时采用的化学试剂主要有：硝酸铁(分析纯)$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、氨水(分析纯)(25%)，硝酸铈(分析纯)Ce（NO_3）$_3 \cdot 6H_2O$。制备过程中金属元素含量

基金项目：国家自然科学基金资助项目（51276039）

作者简介（第一作者）：钱怡君（1987-），女，硕士，主要从事电厂烟气脱硝方面研究。通信作者：归柯庭，教授，ktgui@seu.edu.cn

按元素质量百分含量计算。

浸渍法：有单浸渍和共浸渍之分。单浸渍负载单一金属组分；共浸渍同时负载不同金属组分。以共浸渍为例，选用 35～65 目的 Al_2O_3 颗粒浸渍于含有质量分数为 ω_1 的 Fe 和质量分数为 ω_2 的 Ce 的混合溶液中，在 60℃水浴中搅拌 1h。经 120℃干燥 8h 后，在马弗炉中经 450℃煅烧 5h，得到催化剂 ω_1Fe-ω_2Ce/Al_2O_3。ω_1=2,5,8,10；ω_2=1,2,5,8,10。其他条件不变，煅烧温度改为 550℃，再制备负载组分相同的催化剂，列于表 1。

沉淀法：取一定量 $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$、$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 溶于蒸馏水中，配制成饱和溶液，恒温水浴条件下，加入 35～65 目的 Al_2O_3 颗粒，剧烈搅拌下滴加 1.5 mol/L 氨水，直到体系的 pH 达到中性停止滴加。经 105℃干燥 24h 后，在马弗炉中经 450℃煅烧 5h，得到催化剂 8Fe-2Ce/Al_2O_3。改变煅烧温度为 550℃，同样方法制得催化剂 8Fe-2Ce/Al_2O_3。

表 1 浸渍法、沉淀法制备的各催化剂

Table 1 catalysts prepared by deposition or impregnation

单浸渍法	共浸渍法		沉淀法	
450℃煅烧	450℃煅烧	550℃煅烧	450℃煅烧	550℃煅烧
2Fe/Al_2O_3	8Fe-2Ce/Al_2O_3	8Fe-2Ce/Al_2O_3	8Fe-2Ce/Al_2O_3	8Fe-2Ce/Al_2O_3
5Fe/Al_2O_3	8Fe-5Ce/Al_2O_3	8Fe-5Ce/Al_2O_3		
8Fe/Al_2O_3	8Fe-8Ce/Al_2O_3	8Fe-8Ce/Al_2O_3		
10Fe/Al_2O_3	8Fe-10Ce/Al_2O_3	8Fe-10Ce/Al_2O_3		

1.2 实验装置

催化剂性能实验在图 1 所示的固定床反应器上进行。试验台由配气系统、烟气预热器、SCR 反应器和烟气分析系统组成。通过质量流量控制器控制配气部分中各路气体的流量，通过入口浓度的调节控制模拟烟气中氮氧化物的含量；模拟气体经过预热加热到反应所需的温度，于反应器中在催化剂的作用下与还原剂 NH_3 进行反应，催化剂床层温度通过反应器内的 E 型热电偶控制。

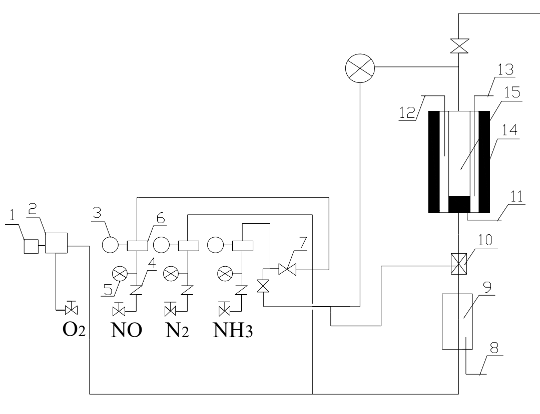


图1 脱硝实验装置

Fig.1 Experimental setup for De-NO_x

1-O_2流量显示仪；2-O_2流量控制器；3-质量流量计；5-压力表；4-止回阀；6-质量流量控制器；7-阀门；8-预热器热电偶；9-预热器加热器；10-保温器；11-催化剂床层热电偶；12-中段热电偶；13-下端热电偶；14-反应器加热器；15-反应器

1.3 实验工况

本试验中以N_2作为平衡气，具体工况见表2。

表2 实验工况

Table2 Experimental conditions

参数	参数取值
载体的粒径/目	35~65
煅烧温度/℃	450,550
反应温度/℃	90,120,150,180,210,240,270,300
模拟烟气量/(L/min)	1.5
$\varphi(NH_3)$	500×10^{-6}
$\varphi(NO)$	500×10^{-6}
催化剂体积(mL)	7,12
$\varphi(O_2)$/%	0,3

若不作特殊说明，本实验均选用 7ml、浸渍法制备、450℃煅烧的催化剂进行实验与讨论。

2 实验结果与讨论

2.1 含Fe量变化对脱硝性能的影响

图 2 显示了无氧条件下，负载不同含量 Fe 的催化剂随温度变化的催化脱硝性能。从图 2 中看出，负载 2%和 5% Fe 的催化剂的催化脱硝性能较差，脱硝效率不超过 55%。而负载 8%Fe 的催化剂脱硝性能明显提高，最高将近 80%。随着含 Fe 量从 2%增加到 8%时，催化剂的催化脱硝效率在增加，而当负载量达到 10%时，催化剂的效率又降低。这是因为在浸渍过程中当 Fe 负载量达到一定程度后，继续增加负载将阻碍活性成分在载体上的分散，活性组分可能形成团聚现象，影响催化反应过程中活性成分与气体的接触。因此不能单一地通过增加

Fe 的负载量来提高催化剂的脱硝性能，还要综合考虑催化剂的孔结构特征。所以，对本实验，Fe 的最佳负载量为 8%。

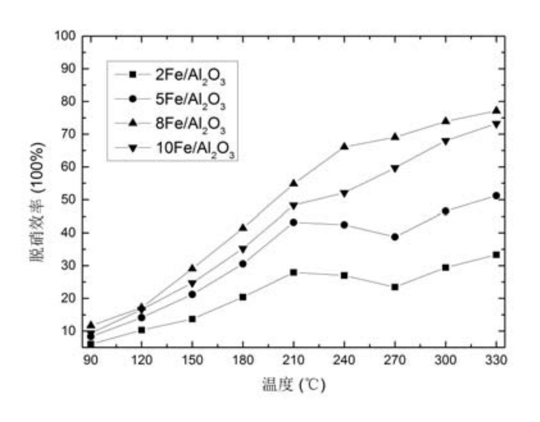


图 2 Fe/Al_2O_3的脱硝效率

Fig. 2 NO conversion on various Fe/Al_2O_3 catalysts with different Fe loading

2. 2 含氧量对 Fe/Al_2O_3催化剂脱硝性能的影响

图 3 比较了 $8Fe/Al_2O_3$ 在无氧和含氧量为 3%时的催化脱硝性能。从图中可以看出，在有氧情况下，催化剂 $8Fe/Al_2O_3$ 的催化脱硝效率在整个实验温度区间内都比无氧时的脱硝效率高，说明氧气的存在能够促进催化剂的催化脱硝效果。

无氧条件下，催化剂 $8Fe/Al_2O_3$ 的脱硝效率随着温度的升高而增大，在 330°C时最高；3%的氧含量时，催化剂 $8Fe/Al_2O_3$ 的脱硝效率在 300°C最高，达到最高脱硝效率的温度比无氧情况下低。Qi 等[7]研究发现，O_2 在去除 NO 的催化过程中具有重要的作用，与没有氧气存在的情况相比，加入少量（0.5%）O_2 能使脱硝效率快速提高。

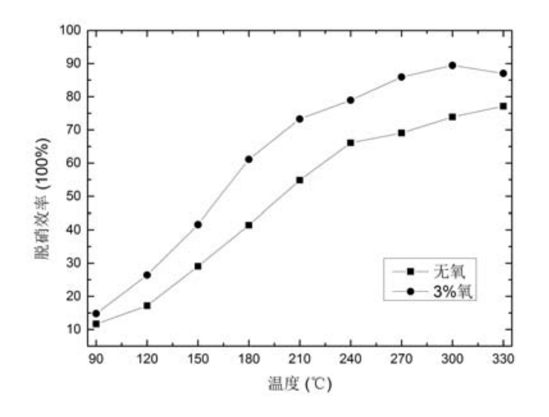


图 3 含氧量对 $8Fe/Al_2O_3$的脱硝效率的影响

Fig. 3 Effect of O_2 concentration on catalytic performance on $8Fe/Al_2O_3$

图 3 的实验结果也表示，氧气的存在促进脱硝活性的发挥，在含氧 3%气分下的脱硝效率要比无氧下的脱硝效率高。含氧 3%气分下 330℃时的催化脱硝效率低于 300℃时的催化脱硝效率，是因为在高温下有部分 NH_3 被氧化生成了 NO。

2. 3 空速比对催化剂催化脱硝性能的影响

图 4 显示的是无氧条件下，仅通过改变催化剂 $8Fe/Al_2O_3$ 的用量来调整空速比，以此观察不同空速比下该催化剂催化脱硝效率随温度的变化。从图中可以看出，空速比 GHSV=7500h^{-1} 时，催化剂的催化脱硝效率最高可达 89%，高于 GHSV=13000h^{-1} 时 86%的最高催化脱硝效率，在低温段的差距更明显。

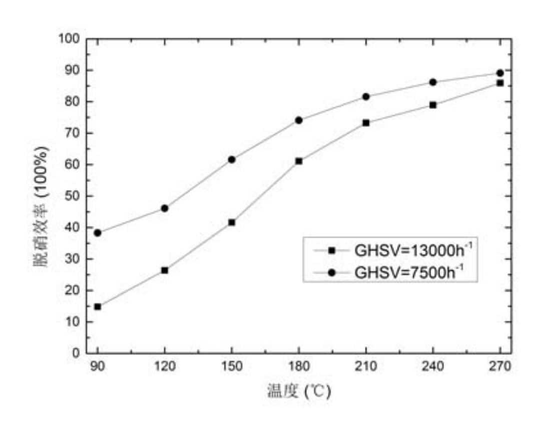


图 4 空速比对催化剂 $8Fe/Al_2O_3$催化脱硝效率的影响

Fig. 4 NO conversion on $8Fe/Al_2O_3$ at different GHSV

这是因为空速的增加意味着烟气与催化剂表面的接触时间减少，导致催化反应发生得不够充分，而且接触时间减少，也将降低反应气在催化剂微孔内的扩散、吸附与反应以及产物的解吸、扩散，从而使催化剂的脱硝效率降低。

2. 4 不同 Fe、Ce 负载量，对催化剂脱硝性能的影响

图 5 中比较了 3%含氧量下，单组分催化剂 $8Fe/Al_2O_3$ 和多组分催化剂 $8Fe\text{-}2Ce/Al_2O_3$、$8Fe\text{-}5Ce/Al_2O_3$、$8Fe\text{-}8Ce/Al_2O_3$、$8Fe\text{-}10Ce/Al_2O_3$ 的催化脱硝效果。从图中可以看出，加入 Ce 元素后，催化剂在 210°C即可达到最大的催化脱硝效果，而且其催化脱硝效果大大提高，最高可达 94%左右。可见 Ce 的加入不仅降低了催化剂达到最高脱硝效率所需的反应温度，同时还大大地提高了催化剂的脱硝效果。这是因为稀土元素 Ce 的加入会引起催化剂表面电子失衡，形成氧空穴和未饱和的化学键，从而增加表面化学吸附氧的浓度，提高催化剂的氧化还原能力[8]。而催化氧化还原能力的提高有利于催化剂在 SCR 反应中将 NO 氧化成 NO_2，从而提高 Ce 掺杂催化剂的 SCR 活性。然而催化剂的催化脱硝效果并不随着 Ce 元素的增加而一味增加。

反而在240℃以后的高温条件下，Ce元素含量越高，催化剂的催化脱硝效果下降越快。这是因为Ce对氧的吸附作用大，使得NH_3也同时被氧化而产生NO的原因。所以，在本实验中，催化剂8Fe-2Ce/Al_2O_3具有最佳催化脱硝活性。

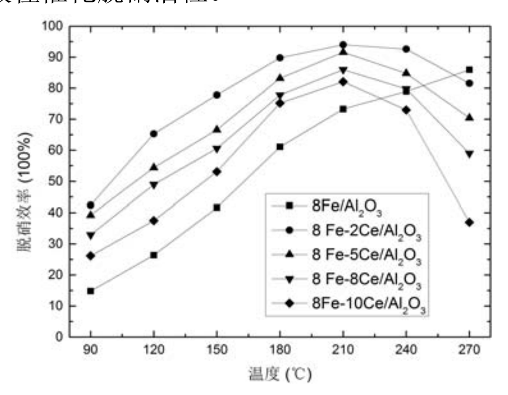


图5 铁铈负载量对催化剂的脱硝效率的影响

Fig.5 NO conversion on various catalysts with different Ce loading

2.5 制备过程对Fe-Ce催化剂脱硝性能的影响

图6比较沉淀法和浸渍法制备的8Fe-2Ce/Al_2O_3催化剂的脱硝效果。从图中可以看出，浸渍法制备的催化剂，其催化脱硝效率在210℃达到最高，94%左右，而沉淀法制备的催化剂的脱硝效果最高可达95%左右，催化脱硝效果更佳。

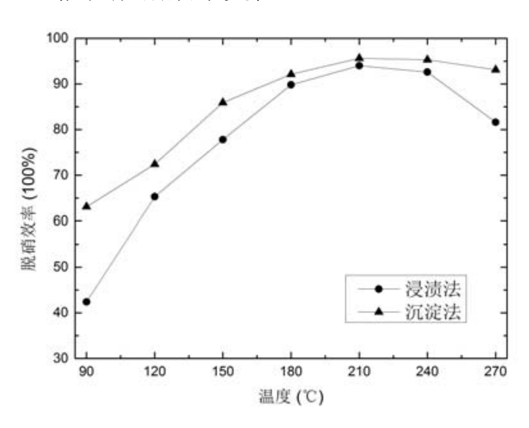


图6 制备方法对铁铈催化剂脱硝效率的影响

Fig.6 Effect of Preparation on catalytic performance on 8Fe-2Ce/Al_2O_3

这是因为浸渍法制备的催化剂，活性成分仅是简单的物理负载在催化剂表面，活性成分负载不均匀、易流失，导致催化剂活性降低；而沉淀法制备的催化剂，其活性成分能够与载体更均匀地混合，在干燥、煅烧活化过程中发生的物理化学变化能够增大催化剂的内比表面积、比孔容，有利SCR反应的进行，使得脱硝效率升高。由此得出，这两种制备方法中，沉淀法更好。

图7显示在3%含氧量下，不同煅烧温度制备的两种催化剂的催化脱硝效果。两个样品均以浸渍法制备，但在马弗炉中的煅烧温度分别是450℃和550℃。从图中可以看出，在240℃之前，450℃煅烧后制备的催化剂脱硝效果明显好于550℃煅烧后制备的催化剂的脱硝效果。这是因为，一方面，煅烧温度过高使得催化剂的活性组分发生烧结结晶，降低活性组分的分散度；另一方面，煅烧温度过高使得催化剂内孔孔道塌缩，降低了催化剂的比孔容，从而降低催化剂的比表面积。

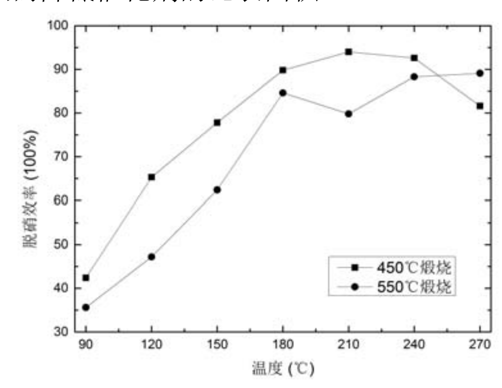


图7 煅烧温度对脱硝效率的影响

Fig.7 NO conversion on 8Fe-2Ce/Al_2O_3 catalyst calcined at different temperatures

2.6 SO_2对催化剂脱硝效果的影响

实际电厂烟气中往往含有SO_2，因此，研究SO_2对低温SCR催化剂的催化脱硝效果的影响是必要的。本文在3%含氧量，$\varphi(SO_2)=100\times10^{-6}$，反应温度为180℃条件下，研究了$SO_2$对催化剂8Fe/$Al_2O_3$和8Fe-2Ce/$Al_2O_3$的催化脱硝效果的影响。

从图8中看出，在模拟烟气中通入SO_2之后，两种催化剂的脱硝效果都呈下降趋势，说明SO_2的存在使催化剂产生中毒现象，从而影响脱硝效率。

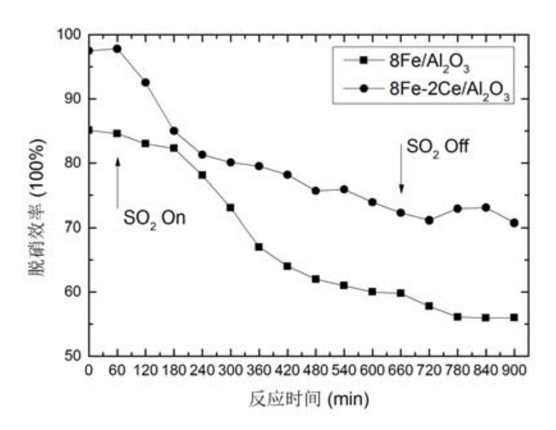


图8 SO_2对催化剂脱硝效果的影响

Fig.8 Effect of SO_2 on activities on different catalysts at 180℃

同时，相比于催化剂 $8Fe/Al_2O_3$ 来说，催化剂 $8Fe\text{-}2Ce/Al_2O_3$ 的催化脱硝效率下降趋势较弱，抗硫性较强，说明负载一定的 Ce 元素能够增加催化剂的抗硫性。Peralta 等[10]研究发现，Ce 的加入可以将 SO_2 以硫酸铈的形式存储在催化剂中从而防止催化剂的活性组分被硫化而失活。

3 结论

（1）由于稀土元素Ce的加入，多组分的 $8Fe\text{-}2Ce/Al_2O_3$ 的催化脱硝效率明显高于单组分的 $8Fe/Al_2O_3$，在240℃时可达94%，且具有比单组分催化剂更好的抗硫性能。但Ce的加入并不是越多越好，Ce的过量加入反而会降低催化剂的催化脱硝效率。对于本实验，$8Fe\text{-}2Ce/Al_2O_3$ 的脱硝效果最佳。

（2）催化剂的制备方法影响其催化脱硝效率，以沉淀法制备的催化剂 $8Fe\text{-}2Ce/Al_2O_3$ 的催化脱硝效率最高可达95%左右，高于浸渍法制备的催化剂；以450℃煅烧制备的催化剂 $8Fe\text{-}2Ce/Al_2O_3$ 的催化脱硝效率高于550℃煅烧的催化剂。

（3）脱硝实验条件影响催化剂的催化脱硝效率，3%氧含量下的 $8Fe/Al_2O_3$ 的催化脱硝效率高于无氧条件下的催化脱硝效果；低空速比时脱硝效果高于高空速比的。

参考文献

[1] 宋闯,王刚,李涛等.燃煤烟气脱硝技术研究进展[J].环境保护与循环经济.2010,63-65.
SONG Chuang, WANG Gang, LI Tao et al. The Advances in the Study of the Denitration of Coal-fired Flue Gas[J]. Environmental Protection and Recycling Economy. 2010, 63-65.

[2] 王芳,李红红,归柯庭,王晓波,姚桂焕.氧化铝负载不同金属的低温催化脱硝[J].燃烧科学与技术,2010,12(6):491-495.
WANG Fang, LI Honghong, GUI Keting et.al. Catalytic Denitration of Different Metals Loaded By Alumina in Low Temperature [J].Combustion Science and Technology,2010,12(6):491-495

[3] 王斌.SCR 脱硝技术及其在燃煤电厂中的应用[J].电力科学与工程,2003(3):61-63.
WANG Bin. SCR Denitrification technology and its application in coal-fired power plant[J]. Electric Power Science and Engineering,2003(3):61-63.

[4] 谢国勇, 刘振宇, 刘有智，等. 用 CuO/γ-Al2O3 催化剂同时脱除烟气中 SO2 和 NO[J]. 催化学报，2004, 25(1): 33-38
XIE Guoyong, LIU Zhenyu, LIU Youzhi, et al. Simultaneous Removal of SO_2 and NO from Flue Gas Using $CuO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ Catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(1): 33-38

[5] Iwamoto M, Yoda Y, Yamazoe N, et al. Study of metal oxide catalysts by temperature programmed desorption. 4. Oxygen of adsorption on various metal oxides [J]. Journal of Physical Chemistry, 1978, 82(24):2564-2570.

[6] 杨青. Ce 改性铁锰复合氧化物低温选择性催化还原 NOx 研究.华南理工大学, 2011.
YANG Qing. Study of the Selective Catalytic Reduction of NO of Fe-Mn Composite Oxide Modified By Ce. South China University of Technology, 2011.

[7] Qi Gongshin, Yang Ralph T. Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH_3 over $MnO_x\text{-}CeO_2$ catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2003, 217(2):434-441.

[8] 金瑞奔.负载型 Mn-Ce 系列低温 SCR 脱硝催化剂制备、反应机理及抗硫性能研究[D],浙江大学,2010.
JIN Ruiben. Study of the Preparation, Reaction Mechanism and Sulfur Resistance of SCR Denitration Catalyst Supported by Mn-Ce at Low Temperature[D],Zhejiang University,2010.

[9] Deraz N M. Influence of ceria on physicochemical, surface and catalytic properties of alumina supported manganese catalysts[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 335: 8-15

[10] M.A.Peralta, V.GMilt, L.M.Cornaglia, C.A.Querini. Stability of Ba, K/CeO_2 catalyst during diesel soot combustion: Effect of temperature, water, and sulfur dioxide[J]，J Catal．2006，242：118-130．